

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-179050

(43)Date of publication of application : 25.06.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 02-305165

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1990

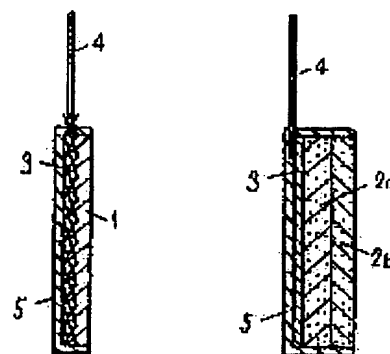
(72)Inventor : NISHIKAWA YUKIO  
YAMAURA JUNICHI  
KITAGAWA MASAKI  
MORITA TERUYOSHI

## (54) SECONDARY BATTERY WITH NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND MANUFACTURE OF THE SAME

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent an active substance from separating off from the core material even through reversals of expansion and contraction with changing/discharging by pulverizing a neg. electrode material such as a fusible alloy which can occlude and emit Li electrochemically, mixing with carbon to form No.1 layer, applying carbon coating to form No.2 layer, and thus accomplishing a two-layer structure.

**CONSTITUTION:** A neg. electrode material consisting of a fusible alloy such as Al capable of occluding or emitting Li electrochemically is pulverized, and the resultant powder is mixed with carbon or subjected to a heat treatment in a gas atmosphere incl. oxygen, and thereby an oxide film is produced over the powder surfaces. Then No.1 layer 2a as a mixture with carbon and No.2 layer 2b formed by applying a C coating to one side of this No.2 layer 2a to accomplish a two-layer structure. Even in case a change in the shape is generated in the fusible alloy, Al, because of its repetition of expansion and contraction associated with charging/discharging, the powder of neg. electrode



material is prevented from separating off from the core material 3. The Li secondary battery is achieved which is equipped with excellent safety and charging/discharging cyclic characteristics.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-179050

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/02  
10/40

識別記号

D  
Z

庁内整理番号

8939-4K  
8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液二次電池およびその製造法

⑯ 特 願 平2-305165

⑰ 出 願 平2(1990)11月9日

⑱ 発 明 者	西 川	幸 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	山 浦	純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	北 川	雅 規	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	守 田	彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 小鍛治 明		外2名	

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液二次電池およびその製造法

2、特許請求の範囲

- (1) 電気化学的にリチウムを吸蔵・放出しうる負極材料粉末にカーボンを混合した第1層とこの第1層の片面に形成した第2層のカーボン塗コーティング層との2層構造の負極を備えたことを特徴とする非水電解液二次電池。
- (2) 電気化学的にリチウムを吸蔵・放出しうる負極材料粉末を酸素を含むガス雰囲気中で熱処理し表面に酸化被膜を形成した後、カーボンを混合して第1層を形成し、この第1層の片面にカーボンをコーティングして2層構造の負極とすることを特徴とする非水電解液二次電池の製造法。
- (3) 上記負極材料粉末は、鉛を必須成分とし、これ単独かあるいはスズ、カドミウム、亜鉛、インジウムおよびビスマスよりなる群から選んだ少なくとも一つとの合金であることを特徴とす

る特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解液二次電池。

- (4) 上記負極材料粉末は、スズを必須成分とし、これ単独かあるいは鉛、カドミウム、亜鉛、インジウムおよびビスマスよりなる群から選んだ少なくとも一つとの合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解液二次電池。
- (5) 上記負極材料粉末はアルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解液二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム二次電池の安全性および充放電サイクル特性の向上に関するものである。

従来の技術

近年、A V 機器などエレクトロニクス機器のポータブル化、コードレス化に伴い、その駆動用電源として、小形、軽量であり、しかも高エネルギー密度のリチウム二次電池への期待が大きい。

しかし、実用化するためには、まだいくつかの課題が残されている。そのひとつとして、負極の充放電可逆性の向上が挙げられる。

たとえば、金属リチウムを負極材料に用いた場合、放電によりリチウムが負極から電解液中にイオンとして溶解し、充電により再び負極上に析出する。その析出形態は、電解液の組成および充電条件により異なるが、主に針状となり、これが負極から離脱して、あるいはセパレータを貫通して、正極と接触し、内部短絡および発火が発生する原因となる。

そこで、充電により電解液中のリチウムイオンを吸蔵してリチウムとの合金を形成し、放電によりリチウムをイオンとして電解液中へ放出する機能を有する金属または合金を負極材料に用いる方法が提案された。すなわち、この場合、充電時にはリチウムイオンが速やかに吸蔵・拡散され合金が形成されるため、負極上に針状リチウムが析出せず、安全性は向上する。

発明が解決しようとする課題

の組成比に依存し、たとえば、カドミウムを含有する系の可融合金では、カドミウムがリチウムを吸蔵・放出する能力に乏しく、あまり膨張・収縮しないため、20重量%以上含有されていれば、サイクルに伴う形状変化をある程度抑制できる。しかし、サイクル初期からの崩壊こそないが、いずれ表面にクラックが発生し、サイクルが進むにつれ、微粉化するとともにクラックに沿って崩壊し、芯材から脱落することが観察された。これは集電不能により充放電容量が低下するだけでなく、セパレータを貫通して正極と接触し、内部短絡および発火が生じる危険性がある。

本発明は、このような課題を解決するもので、安全性および充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

これらの課題を解決するために本発明は、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出しうる可融合金、アルミニウムなどの負極材料を粉末状とし、(1)こ

電気化学的にリチウムを吸蔵・放出しうる金属あるいは合金の代表的なものに、(1)鉛を必須成分とし、これ単独かあるいはスズ、カドミウム、亜鉛、インジウムおよびビスマスよりなる群から選んだ少なくとも一つとの合金、(2)スズを必須成分とし、これ単独かあるいは鉛、カドミウム、亜鉛、インジウムおよびビスマスよりなる群から選んだ少なくとも一つとの合金、(3)アルミニウム、が提案されている。(1)および(2)は低融点の性質から可融合金と呼ばれる。しかし、いずれもリチウムを吸蔵・放出するに伴い、膨張・収縮する。可融合金の場合、充放電を繰り返すと、サイクル初期から表面にクラックが発生し、サイクルが進むにつれ、微粉化するとともにクラックに沿って崩壊し、芯材から脱落することが観察された。また、アルミニウムの場合、微粉化が著しく泥状になり、芯材に保持できなくなることが観察された。可融合金の負極材料としての性能(リチウムを吸蔵・放出する能力、サイクルに伴う形状変化を抑制する能力)は可融合金を形成する成分とそ

れにカーボンを混合したか、または(2)これを酸素を含むガス雰囲気中で熱処理し粉末表面に酸化被膜を形成した後、カーボンを混合した第1層と、この第1層の片面にカーボンをコーティングして第2層を形成した2層構造とするものである。

作用

本発明により、可融合金、アルミニウムが充放電に伴い膨張・収縮を繰り返し、形状変化(可融合金の場合はクラックが発生し微粉化するとともにクラックに沿って崩壊する。アルミニウムの場合は泥状となる)が起きた場合においても、これらを粉末状とし、これにカーボンを混合するか、あるいは(2)酸素を含むガス雰囲気中で熱処理し表面に酸化被膜を形成した後に、カーボンを混合した第1層とその片面のカーボンコーティングからなる第2層との2層構造とすることにより、芯材からの負極材料粉末の脱落を防止するとともに良好な集電可能とし、サイクルに伴う充放電容量の低下、内部短絡および発火の発生という課題を解決することとなる。

## 実施例

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

第1表に本発明で用いた可融合金(1)～(8)の組成をまとめた。

第 1 表

	可融合金の組成(重量%)
1	Pb(100)
2	Pb(80)Sn(20)
3	Pb(80)Cd(20)
4	Pb(80)Zn(20)
5	Sn(100)
6	Sn(80)Pb(20)
7	Sn(80)Cd(20)
8	Sn(80)Zn(20)

吸蔵・放出をさせるための試験極を作製した。第1図(B)は試験極の構成断面図である。

上記合金粉末2にカーボンとしてアセチレンブラックを3重量%混合し、増粘剤としてカルボキシメルセルローズ水溶液を1重量%添加し、さらに結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂の水性ディスパーションを5重量%混練してペースト状にする。芯材3としてニッケル箔を用い、その片面に塗着、乾燥し圧延した。これを第1層2aとした。

アセチレンブラックに、増粘剤としてカルボキシメルセルローズ水溶液を1重量%添加し、さらに結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂の水性ディスパーションを5重量%混練してペースト状にする。第1層2aに塗着、乾燥し圧延した。これを第2層2bとした。以下、同様に試験極を作製した。

この試験極を用いて充放電によるリチウムの吸蔵・放出をさせるための装置を構成した。第2図は充放電試験装置の構成断面図である。

可融合金(1)～(8)は各成分を所定重量比で混合しステンレス容器中で加熱して溶融させた後、冷却してインゴットとし圧延して可融合金シートとした。また、溶融させた後、不活性ガスの高速気流中で噴霧する、いわゆるアトマイズ法により可融合金粉末とした。アルミニウム(9)はJIS規格H4160-1N30に分類されるアルミニウム合金シートを用いた。また、粉砕してアルミニウム合金粉末とした。以下、これらを単に合金シート、合金粉末という。

上記合金シートを用いて充放電によるリチウムの吸蔵・放出をさせるための試験極を作製した。第1図(A)は試験極の構成断面図である。

上記合金シート1を幅20mm、長さ25mm、厚さ0.2mmに調整し、これを芯材3としてニッケルのエキスパンドを圧入し、ニッケルリード板4を芯材3にスポット溶接して試験極を作製した。なお合金シート1の片面はポリエチレンコート5により充放電反応に関与しないようにした。

上記合金粉末を用いて充放電によるリチウムの

上記試験極6を、対極7および参照極8とともにセパレータ9で仕切られたH形セル10中に構成し、非水電解液を注入して5mA定電流充放電させるものである。

試験極がリチウムを吸蔵する反応を充電反応、放出する反応を放電反応とし、参照極に対して充電終止電圧を50mV、放電終止電圧を800mVとした。また、対極および参照極には金属リチウムを用い、それぞれ芯材としてニッケルエキスパンドを圧入した。なお、対極の金属リチウムは、その低い充放電可逆性のためサイクルに伴い消耗するので、予想される充放電容量に比べ過剰に充填した。非水電解液として、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートを体積比1:1で混合し、6フッ化リン酸リチウムを1M/l溶解したものを用いた。

## 従来例

上記合金シート(1)～(9)を用いた従来の試験極(1)～(9)を充放電させた。第3図にサイクルに伴う充放電容量の変化を示した。

サイクルに伴う試験極の形状変化を観察した結果、5サイクル時では、試験極(1)はすでに泥状となり芯材から流出していた。試験極(1)、(5)も、すでに表面にクラックが発生しており、10サイクル時では、クラックに沿って崩壊し微粉化するとともに一部は芯材から脱落しており、またこの時点で軽い衝撃を加えると、さらに脱落が発生した。試験極(2)、(6)は25サイクル時で、試験極(3)、(7)は35サイクル時で、試験極(4)、(8)は40サイクル時で、それぞれ一部に芯材からの脱落が見られた。これは第3図に示した結果ともよく対応しており、サイクルに伴う形状変化、特に芯材からの脱落が見られると同時に、充放電容量は著しく低下する。

実際に、このような合金シート(1)~(9)を負極材料に用いた電池に落下などの衝撃を与えれば、このような脱落で生じた破片がセパレータを貫通して正極と接触し内部短路および発火を発生させると推測される。

#### 実施例1

した。

サイクルに伴う試験極の形状変化を観察した結果、100サイクル時でも、試験極(9')、(9'')のいずれも、芯材からの脱落は見られなかった。これは第5図に示した結果ともよく対応しており、サイクルに伴う形状変化、特に芯材からの脱落が見られないので、充放電容量はほとんど低下しない。

合金粉末にカーボンを混合した場合、合金粉末が凝集することがあり、試験極(9')では、充放電容量はあまり低下しないが、その度合にバラツキがある。しかし、合金粉末を酸素を含むガス雰囲気中で熱処理し、その表面に酸化被膜を形成した後、カーボンを混合した場合、合金粉末が凝集せずカーボンと均一に混合することが可能となり、試験極(9'')では、充放電容量はほとんど低下せず、しかもその度合にバラツキがない。

なお、アルミニウム粉末については、JIS規格H4160に分類される他の組成のアルミニウム合金を用いた場合においても差異は認められな

上記合金粉末(1)~(9)にカーボンを混合した第1層に第2層としてカーボンをコーティングし、2層構造とした本発明(1)の試験極(1')~(9')を充放電させた。第4図にそのサイクルに伴う充放電容量の変化を示した。

サイクルに伴う試験極の形状変化を観察した結果、100サイクル時でも、試験極(1')~(9')のいずれも、芯材からの脱落は見られなかった。これは第4図に示した結果ともよく対応しており、サイクルに伴う形状変化、特に芯材からの脱落が見られないので、充放電容量はあまり低下しない。

#### 実施例2

上記アルミニウム合金粉末(9)を酸素を含むガス雰囲気中で熱処理し表面に酸化被膜を形成した後、カーボンを混合した第1層にカーボンをコーティングし、2層構造とした本発明(2)の試験極(9'')を充放電させ本発明(1)の試験極(9')と比較した。熱処理は空气中300℃、1時間とした。第5図にそのサイクルに伴う充放電容量の変化を示

かった。

また、可融合合金粉末については、鉛あるいはスズをインジウムに5重量%置換した組成の合金を用いた場合においても差異は認められなかった。

また、鉛あるいはスズをビスマスに20重量%置換した組成の合金を用いた場合においても差異は認められなかった。

また、芯材については、ニッケルの他にステンレス、銅のいずれの材質を用いた場合においても差異は認められなかった。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出しうる可融合合金、アルミニウムなどを負極材料として用いた非水電解液二次電池において、これらを粉末状として、(1)カーボンを混合した第1層に第2層としてカーボンをコーティングし2層構造とすることにより、可融合合金、アルミニウムが充放電に伴い膨張・収縮を繰り返す、形状変化(可融合合金の場合はクラックが発生し微粉化するとともにクラックに沿って崩壊

する。アルミニウムの場合は泥状となる)が起きた場合においても、芯材からの活物質粉末脱落を防止するとともに集電可能とし、サイクルに伴う充放電容量の低下も小さく、内部短絡および発火が発生しないという効果が得られた。

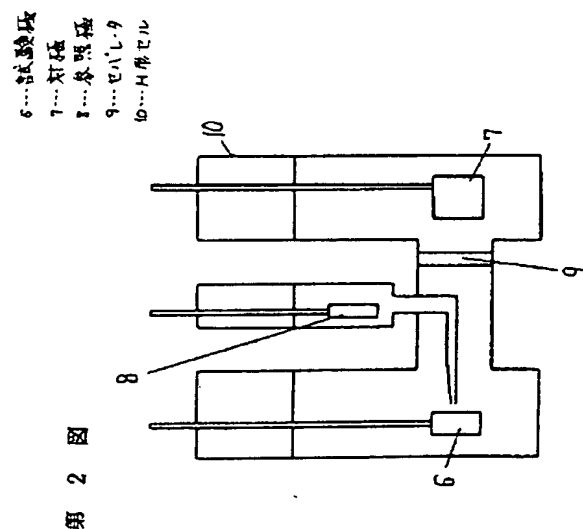
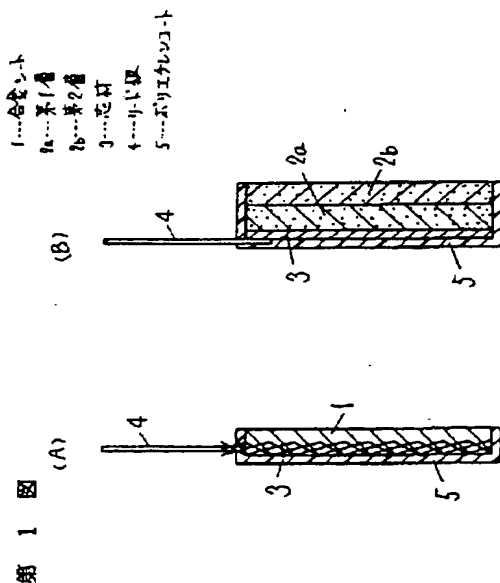
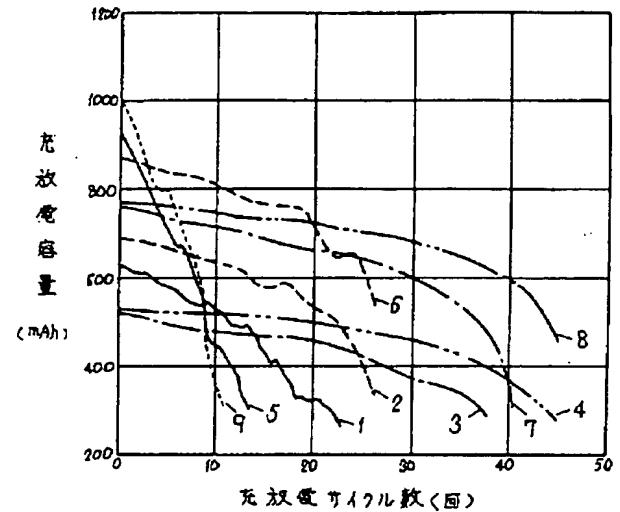
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明における試験極の構成断面図、第2図は充放電試験装置の構成断面図、第3図は従来の試験極のサイクルに伴う充放電容量の変化を示す図、第4図および第5図は本発明の試験極のサイクルに伴う充放電容量の変化を示す図である。

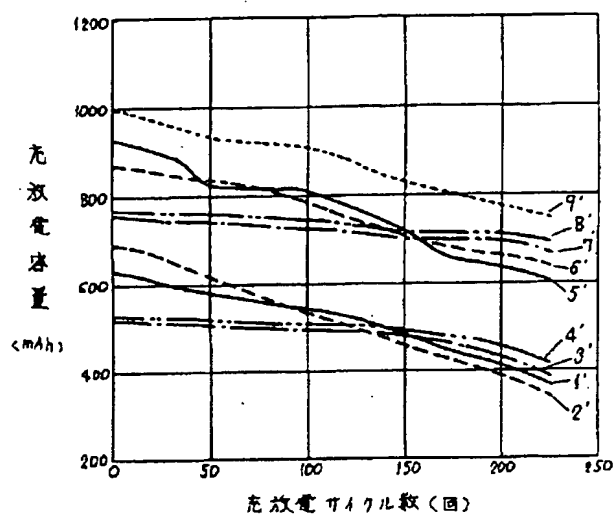
1……合金シート、2a……第1層、2b……第2層、3……芯材、4……リード板、5……ポリエチレンコート、6……試験極、7……対極、8……参照極、9……セパレータ、10……H形セル。

代理人の氏名 井理士 小飯治明ほか2名

第3図



第 4 図



第 5 図

